

某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析

郭观林¹, 王世杰^{1,2}, 施烈焰^{1,3}, 李慧颖¹, 韩春媚¹, 谷庆宝¹, 曹云者¹, 李发生^{1*}

(1. 中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室, 北京 100012; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 3. 中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要 选择我国典型的废弃化工污染场地为研究对象, 以场地全面调查为基础, 采用美国 ASTM 场地环境评价方法, 结合我国的人群特点和场地特性修正风险评估参数, 对该化工场地 VOC/SVOC 污染土壤进行环境健康风险分析. 结果表明, 该场地已明显受到 VOC/SVOC 的污染, 污染集中在土壤的不同层次, 其中四氯化碳、四氯乙烯、五氯乙烷、六氯丁二烯、六氯乙烷和六氯苯等 6 种 VOC/SVOC 在场地土层中的浓度超过我国现有土壤环境标准. 部分点位通过口腔摄入、皮肤接触和呼吸吸入污染物 3 种暴露途径所导致的致癌风险达到 10^{-2} , 危害商超过 1, 这些污染物已对人体和周边环境形成了较高的健康风险. 在进一步进行居住地或商业用地开发时, 该场地必须进行修复与综合治理, 使风险降低到人体健康可接受水平.

关键词 污染场地; 挥发/半挥发性有机物; 致癌风险; 危害商

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)02-0397-06

Health Risk Analysis of VOC/SVOC Contaminated Soil in an Abandoned Chemical Plant

GUO Guan-lin¹, WANG Shi-jie^{1,2}, SHI Lie-yan^{1,3}, LI Hui-ying¹, HAN Chun-mei¹, GU Qing-bao¹, CAO Yun-zhe¹, LI Fa-sheng¹

(1. Department of Soil Pollution and Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Civil and Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract Environmental health risk of contaminated soil in a typical abandoned industry was analyzed based on the full field investigation according to the site assessment procedure of American Society for Testing and Material (ASTM). Parameters were modified with the combination of Chinese crowd character and site specifics. Results indicated that the site was mainly contaminated with volatile and semi-volatile organic compounds in soil profiles. And the contents of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, pentachloroethane, hexachlorobutadiene, hexachloroethane and hexachlorobenzene in soil samples were exceeded the national environmental standard. These contaminants ranked the carcinogenic risks and hazard quotients more than 10^{-2} and 1 in some locations with the exposure by oral ingestion, dermal contact and inhalation. Contaminants in this site had resulted in the high health risks to the residents and surrounding communities. The risk should be reduced to the health acceptable level by the treatment and remediation before further development for residential and commercial utilization.

Key words contaminated site; volatile/semi-volatile organic compounds; carcinogenic risk; hazard quotient

污染场地是指因堆积、储存、处理、处置或其他方式(如迁移)承载了有害物质的,对人体健康和环境产生危害或具有潜在风险的区域或空间.近年来,由工业企业搬迁、停产和倒闭所遗留的场地已成为我国污染场地中的重要类型,特别是污染企业的搬迁已成为快速改善城市环境和督促企业升级改造的有效手段,一些位于城市中心、生产历史长、生产工艺变革多的污染企业遗留场地将对人体和周边环境产生风险^[1,2].场地中的污染物容易在土壤中滞留与蓄积,引发土壤理化性质发生改变,造成土壤中污染物含量过高或超标,对动物、植物、微生物等产生刺激和毒害,诱导生物物种及其数量产生变化,从而破坏了土壤环境原有的生态功能与系统平衡^[3-5].

一些迁移性和挥发性较强的物质能直接进入地下水或空气中并造成污染.同时,土壤和地下水中积累的污染物质会通过食物链传递和富集对更高营养级的生物和人类健康产生危害^[5,6].

污染场地健康风险评价指对已经或可能造成污染的场地中各种污染物产生的人体健康危害进行定性和定量估算^[7-9].对污染场地进行风险评价能识别场地潜在危害和风险的空间分布,能明确场地是否需要修复或采取其他行动,确定公众健康受充分

收稿日期: 2009-03-12; 修订日期: 2009-06-17

基金项目: 中央级科研院所公益项目(2007KYYW25); 全国土壤调查项目(NC5120801); 中俄国际合作项目(2008DFR90550)

作者简介: 郭观林(1977~)男,博士,副研究员,主要研究方向为场地评价与修复, E-mail: guog@ craes. org. cn

* 通讯联系人, E-mail: lifs@ craes. org. cn

保护的污染物耐受水平,为评估和记录场地对公众健康的风险提供统一方法,最终为场地的管理做出最科学的决策^[10,11]。20世纪80年代以来,欧美国家先后建立了适合本国实际的污染场地环境风险评价体系^[12,13]。目前,我国还没有针对污染场地管理形成完整的法律法规体系,对污染场地环境风险评价也没有通用的技术和方法,因此大多数污染场地在土地利用类型发生改变时未经过有效监测和评价,在这些场地上的土地再开发利用所导致的污染事故时有发生^[14,15]。

本研究选择我国某典型化工污染场地为对象,按照国际通用的场地环境评价方法^[13],在完成背景调查和污染判定基础上开展环境风险分析。研究过程中采用背景调查、采样分析、模型描述和专家咨询等手段相结合,对场地中污染物的类型、浓度、迁移途径和健康风险等进行分析,对风险叠加、污染物迁移模式选择、暴露因子确定和模型参数变化等问题进行讨论,以期为我国相同类型化工污染场地环境

风险评价提供理论和技术依据。

1 场地环境背景分析

1.1 场地特性

本研究的目标污染场地曾是国内最大规模的氯碱生产企业之一,场地坐落在西北向东南走向海拔为215~270 m的浅丘地区。该厂建于20世纪30年代末,当时所处环境为郊区,经过近70年的发展,该地区逐渐被市区所包围,已成为城市工业集中地带。居住区、商业区及文化设施也多靠近场地,现已成为人口密集的环境敏感区。本研究评估区域的总面积为5万m²,厂区主要有甲烷氯化物、山梨醇、金红石、氟里昂、苯系物和四氯化碳等有机化工产品生产,20世纪五六十年代曾有六六六等农药产品生产,2004年底该化工厂生产活动完全停止。2007年在对该场地开始调查评估时,场地内的生产设备和建筑物已经全部拆除。

1.2 样品采集与分析

表1 场地中目标污染物类型及检测方法

Table 1 Target contaminants and corresponding measurements

污染物	类型	检测方法
挥发性有机物(VOC)	含氧化合物、含硫化合物、熏蒸剂、卤代脂肪族化合物、卤代芳香族化合物和苯系物等	USEPA 8260B ^[16]
半挥发性有机物(SVOCs)	多环芳烃、邻苯二甲酸酯类、苯酚类、亚硝胺类、硝基芳烃和酮类、卤代醚类、氯代烃类、有机氯类和有机磷类农药等	USEPA 8270D ^[17]

对场地污染土壤进行采样时,用挖掘机把地表以上的建筑垃圾清理出钻探区域,然后用 Geoprobe 钻机进行土孔钻探。钻孔取样位置以前期场地调查识别出来的可能污染点或区域为准,同时满足统计分析的要求。根据前期场地调查的结果,场地没有大规模的浅层地下水,土层厚度为1~3 m,其下面为以坚硬密实的砂岩和泥质页岩为主的基岩。共钻探土孔数42个,土孔直径7 cm,分别在表层、中间层和基岩的紧邻上层采集土壤样品148个。对每一层

性质相同的土壤取样,要根据不同深度土壤的气味和PID(光离子化检测器)读数筛选土壤样品。现场样品装入标准密封取样容器中后放入低温(4℃)保存箱中,及时送至实验室进行分析检测,分析检测项目及方法见表1。在目标区域选取3个典型土壤样品,测定其有机质、容重和孔隙度等基本理化性质^[18],表2中的测定指标为3个样品的平均值。同时按当地大地坐标体系用全站仪测定每一取样点的坐标及标高。

表2 土壤基本理化性质

Table 2 Physic-chemical properties of tested soil

pH	水分 /%	总有机碳 /%	有机质 /%	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	土壤容重 /g·cm ⁻³	孔隙度 /%	氧化还原电位 /mV
8.9±0.4	6.4±1.1	0.41±0.3	0.78±0.3	17±2	1.86±0.2	29.5±1.7	54±3

1.3 污染识别与判定

现场踏勘发现在场地土层中有浓烈刺鼻的气味散发,由于场地无大规模地下水,污染主要集中在土

层中。原六六六与苯生产车间和原料库存点均有白色晶状物嵌入土层中或散落在地表。通过采样分析,结果表明该场地明显受到长期工业活动的影响,土

壤中主要受到挥发性有机物(SVOC)和半挥发性有机物(VOC)2种类型污染,其中挥发有机污染物类型包括四氯化碳、四氯乙烯、五氯乙烷和六氯丁二烯,半挥发性有机污染物包括六氯乙烷和六氯苯。这些污染物在土层中的浓度均超过我国土壤环境质量标准、展览会用地环境质量标准、荷兰标准和美国9区标准^[19-22],其中六氯苯作为持久性有机污染物(POPs),最高超过我国展览会用地B级标准3419倍,六氯苯不易分解并在土壤和底泥中蓄积,能对甲状腺、生殖和神经免疫系统造成影响,甚至产生癌变。通过初步判断与分析,该场地对人体和周边环境将产生风险。

2 毒性评价

由于我国场地风险评价工作尚处起步阶段,大多数污染物的毒性数据来自于美国环保局(USEPA)和世界卫生组织(WHO)网站。根据EPA致癌物质分类标准,本研究所讨论的6种污染物均为致癌性污染物,其中四氯化碳、四氯乙烯和六氯苯为“很可能的人类致癌物(B2)”,六氯丁二烯、六氯乙烷为“有可能的人类致癌物(C)”,NA目前还没有进行分类。这几种污染物同时可能具有非致癌性(器官损害),因此,评估时采用致癌斜率因子来计算其致癌性,非致癌性的危害商采用参考剂量进行表述^[23],见表3。

3 暴露评价

3.1 暴露途径分析

在确定污染场地污染源后,以下3种土壤摄入方式最有可能成为场地上活动人群的主要暴露途径:因不慎直接摄入污染土壤;经皮肤接触污染土壤而吸收土壤中污染物;通过呼吸系统吸入土壤粉尘

和挥发物中所含的污染物。污染土壤中每一种致癌物质的风险可以通过经口、皮肤接触和呼吸吸入的摄入量与致癌风险斜率因子乘积后相加得出。在计算呼吸吸入暴露时,根据本场地未来作为居住用地开发的特点,分别计算了场地中表层土壤室外、亚表层土壤的室外和室内呼吸吸入风险。对于场地土壤中污染物的非致癌性风险采用危害商进行表述,它是不同途径摄入量与毒理学参考剂量的比值。当某种污染物的浓度超过这种物质的毒理学参考剂量时,可能对场地上的人群产生非致癌性的伤害。致癌和非致癌风险主要计算公式如表4。

3.2 暴露因子确定

风险评价过程中暴露因子和其他相关参数的确定是风险推算的关键,暴露因子中受体的类型、暴露频率、暴露持续时间、土壤日摄入量、体重、平均作用时间、皮肤接触面积、生物有效性系数和皮肤接触面积等构成了计算过程中的主导参数(表5)。与此同时,场地平行风向长度、风速和土壤理化性质等场地特征参数也影响污染物对受体的风险。目前我国尚缺乏完善的参数和标准体系,这些参数确定的过程中大多数沿用美国和欧洲的标准^[14]。因区域的分异性和人群特征的差别,本研究在确定参数时主要参考文献[25,26],同时根据场地特征进行修正和补充。风险评估过程中,场地中对应的污染物毒性大小直接决定风险的高低,我国目前还没有针对人体健康构建完整的污染物毒性数据库,本研究计算过程中某污染物的毒性参数主要来源于美国环保局综合风险信息系统(IRIS)^[23]。

4 风险表征

污染物在各取样点位的致癌风险如图1所示。场地中每一样品的风险计算以该点位污染物浓度为

表3 目标污染物的毒性数据表

Table 3 Toxicity data of objective contaminants

污染物	致癌斜率因子/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$		单位风险因子呼吸吸入/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	参考剂量/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$		参考浓度(呼吸吸入)/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	EPA 致癌分类
	经口	皮肤		经口	皮肤		
四氯化碳	0.13	0.13	0.000 015	0.000 7	0.000 7	0.002	B2
四氯乙烯	0.052	0.052	0.000 0005 8	0.01	0.01	0.271	B2
五氯乙烷	0.026	0.026	0.000 007 4	0.03	0.03		NA
六氯丁二烯	0.078	0.078	0.000 022	0.000 2	0.000 2		C
六氯乙烷	0.014	0.014	0.000 004	0.001	0.001		C
六氯苯	1.6	1.6	0.000 46	0.000 8	0.000 8		B2

表 4 不同暴露途径污染物致癌风险和危害商的计算公式^{[24][1]}

Table 4 Calculation of carcinogenic risk and hazard quotient of contaminants by different exposure pathway

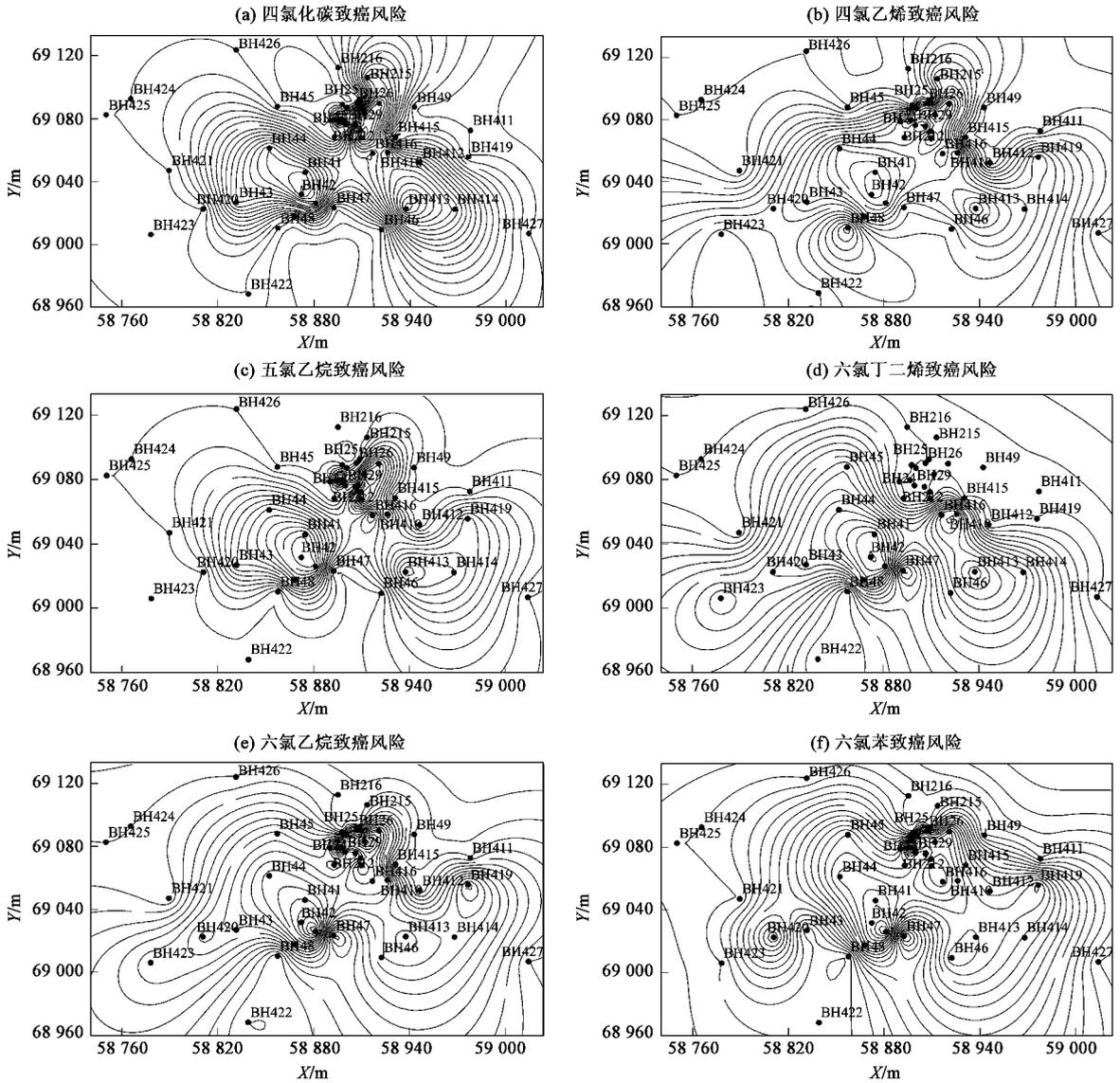
暴露途径	致癌风险	危害商
直接摄入污染土壤	$TR_{Ingest} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot IR_s \cdot RBAF}{BW \cdot AT_c} \cdot SF_o$	$THQ_{Ingest} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot IR_s \cdot RBAF}{BW \cdot AT_n \cdot RfD_o}$
皮肤接触	$TR_{Dermal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot SA \cdot M \cdot RAF_d}{BW \cdot AT_c} \cdot SF_d$	$THQ_{Dermal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot SA \cdot M \cdot RAF_d}{BW \cdot AT_n \cdot RfD_d}$
室外呼吸由表层污染土壤产生的颗粒物和挥发物	$TR_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot URF \cdot (VF_{ss} + PEF)}{AT_c}$	$THQ_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot (VF_{ss} + PEF)}{AT_n \cdot RfC}$
室外呼吸由亚表层污染土壤产生的挥发物	$TR_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot URF \cdot VF_{samb}}{AT_c}$	$THQ_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot VF_{samb}}{AT_n \cdot RfC}$
室内呼吸由亚表层污染土壤产生的挥发物	$TR_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot URF \cdot VF_{seps}}{AT_c}$	$THQ_{Inhal} = \frac{CS \cdot EF \cdot ED \cdot VF_{seps}}{AT_n \cdot RfC}$
迁移系数推算	土壤粉尘产生因子 表土挥发到室外空气系数 亚表层土挥发到室外空气系数 亚表层土挥发到室内空气系数	$PEF = \frac{P_e W}{U_{air} \delta_{air}} \times 10^3$ $VF_{ss} = \frac{W \rho_s d}{U_{air} \delta_{air} \tau} \times 10^3$ $VF_{samb} = \frac{W \rho_s d_s}{U_{air} \delta_{air} \tau} \times 10^3$ $VF_{seps} = \frac{\rho_s d_s}{L_B ER \tau} \times 10^3$

1)表 4 参数说明见表 5

表 5 暴露因子及参数

Table 5 Exposure factors and parameters

参数	名称	数值	
		儿童	成年人
EF	暴露频率 /a	350	350
ED	暴露持续时间 /a	6	24
IR _s	土壤日摄入量 /mg/d	200	100
BW	体重 /kg	15	55.9
τ	气体暴露持续时间 /a	6	24
AT _c	致癌平均作用时间 /a	70	
AT _n	非致癌平均作用时间 /a	6	24
SA	接触污染土壤的皮肤面积 /cm ²	1 800	5 000
M	皮肤对土壤的吸附系数 /mg/cm ²	0.5	0.5
W	平行风向场地长度 /m	240	
U _{air}	空气混合区的风速 /m/s	0.84	
δ _{air}	室外空气混合区高度 /m	2	
ρ _s	土壤容重 /g/cm ³	1.9	
L _B	容积率 /m	3	
ER	室内空气交换频率 /1/s	7.0 × 10 ⁻⁵	
CS	土壤中污染物浓度 /mg/kg	样品测定值	
RfD _o	口腔摄入慢性毒性参考剂量 (mg/kg/d) ⁻¹	USEPA IRIS ^[23]	
SF	致癌风险斜率因子 (mg/kg/d) ⁻¹	(美国环保局综合风险信息系统)	
URF	单位风险因子 (mg/m ³) ⁻¹		
RfC	参考剂量 /mg/m ³		
RAF _d	皮肤吸收系数	0.1	
RBAF	生物有效性系数	1	
P _e	土壤粉尘释放因子 /g/cm ²	6.9 × 10 ⁻¹⁴ [24]	
d _s	受影响的亚表层土壤厚度 /m	亚表层样品深度及影响范围	



横轴 X 和纵轴 Y 分别是大地坐标系中的东方向和北方向

图 1 污染物致癌风险空间分布

Fig. 1 Carcinogenic risks distribution of contaminants

基础,每一土孔采样层次不同,在表征该点风险大小时,按照采样层次定义受影响的起始和终止土层深度并进行推算,然后将各土层风险进行累加,得出该土孔位置各种污染物的风险值。

计算结果表明,场地中 6 种污染物的致癌性风险均能对目标受体造成较大的致癌风险,大部分采样点风险范围在 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ 之间。从图 1 中可以看出,场地中的 BH24、BH210、BH42 和 BH417 为高风险集中点,这些点位的风险指数 $> 10^{-2}$ 。结合原化工企业的生产活动历史和工艺布局,这些点位为工业垃圾堆放和原材料库存点。同一点位不同污染物的污染有伴生现象,这些污染集中点位产生的高污染

对目标受体会产生风险叠加的后果。目前对多种污染物在同一点位造成的风险计算采用简单加和的方法,由于不同物质对人体的损害机制不同,这种计算方法并不能准确表征不同污染物对受体的综合作用效应,因此本研究仅计算各污染物分别在各采样点的风险,未对不同污染物在各点位的风险进行叠加计算。

5 结论

(1)通过对污染场地中 VOC/SVOC 的环境风险分析,结果表明由于长期化工生产活动影响,目标场地已受到四氯化碳、四氯乙烯、五氯乙烷、六氯丁二

烯、六氯乙烷和六氯苯等有机物污染。场地产生污染的原因与该工厂的生产历史、产品结构、生产工艺流程变更以及在生产活动中因管理不当造成的泄漏、倾倒和排放有关。这些污染物在场地部分区域土层中的浓度远超过我国展览会用地标准、荷兰修复标准干涉值以及美国国家环保局九区标准。

(2) 该污染场地由于土地使用功能发生改变, 污染物的暴露途径、受体类型以及一些场地特征参数也发生变化, 此时需对污染场地进行风险评价, 确定风险等级和修复目标。经过计算, 场地中这 6 种 VOC/SVOC 在部分区域已经造成严重的健康威胁, 对场地上活动的人群产生了较高的致癌风险。该场地在进行商业和居住用地开发前需进行修复治理, 使风险降低到人体健康能够接受的水平。以人体和环境健康为基础的场地风险评价能保证场地开发的环境安全, 我国污染场地风险评价尚处于起步阶段, 在规范风险评价步骤和构建参数体系方面还需进行大量工作, 以逐步优化和完善科学的风险评价体系。

参考文献:

- [1] 孙俊, 陈晓东, 常文越, 等. 搬迁企业环境遗留问题分析及修复对策研究[J]. 环境保护科学, 2003, **29**(118): 40-42.
- [2] 张军. 某污染企业搬迁替代方案的优化选择[J]. 中国公共卫生, 2005, **21**(5): 600-601.
- [3] Fent K. Ecotoxicological effects at contaminated sites [J]. Toxicology, 2004, **205**: 223-240.
- [4] Markus J, McBratney A B. A review of the contamination of soil with lead II : Spatial distribution and risk assessment of soil lead [J]. Environmental International, 2001, **27**: 399-411.
- [5] Chen C M, Liu M C. Ecological risk assessment on a cadmium contaminated soil landfill-a preliminary evaluation based on toxicity tests on local species and site-specific information [J]. Science of the Total Environment, 2006, **1**(3): 120-129.
- [6] Manuel A E, Eugenio L P, Elena M C. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources [J]. Agriculture, Ecosystems Environment, 2008, **123**(4): 247-260.
- [7] 陈鸿汉, 谌宏伟, 何江涛, 等. 污染场地健康风险评价的理论和方法[J]. 地学前缘, 2006, **13**(1): 216-223.
- [8] Zhao Q, Kaluarachchi J J. Risk assessment at hazardous waste-contaminated sites with variability of population characteristics [J]. Environment International, 2002, **28**: 41-53.
- [9] Carlon C, Pizzol, Critto A, et al. A spatial risk assessment methodology to support the remediation of contaminated land [J]. Environment International, 2008, **34**: 397-411.
- [10] Kao W Y, Ma H W, Wang L C, et al. Site-specific health risk assessment of dioxins and furans in an industrial region with numerous emission sources [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **145**(3): 471-481.
- [11] Fernández M D, Vega M M, Tarazona J V. Risk-based ecological soil quality criteria for the characterization of contaminated soils : Combination of chemical and biological tools [J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**: 466-484.
- [12] Colin C F. Assessing risk from contaminated sites : Policy and practice in 16 European countries [J]. Land Contamination and Reclamation, 1999, **7**(2): 33-54.
- [13] USEPA. Risk assessment guidance for superfund : Human Health Evaluation Manual (Part C, Risk Evaluation of Remedial Alternatives), EPA/540/R-92/003[EB/OL]. 1991. <http://www.epa.gov>.
- [14] Luo Q S, Catney P, Lerner D. Risk-based management of contaminated land in the UK : Lessons for China [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(2): 1123-1134.
- [15] 张胜田, 林玉锁, 华小梅, 等. 中国污染场地管理面临的问题及对策[J]. 环境科学与管理, 2007, **32**(6): 5-8.
- [16] USEPA. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry : Method 8260B [EB/OL]. 1996. <http://www.epa.gov>.
- [17] USEPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) : Method 8270D [EB/OL]. 1996. <http://www.epa.gov>.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京 : 中国农业科学技术出版社, 2000.
- [19] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准[S]. GB 15618-1995. 1996.
- [20] 国家环境保护总局. 展览会用地土壤环境质量评价标准[S]. HJ 350-2007. 2007.
- [21] Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation[EB/OL]. 2000. <http://www2.vrom.nl>.
- [22] USEPA. Preliminary Remediation Goals-Screening Levels for Chemical Contaminants[EB/OL]. 2008. <http://www.epa.gov>.
- [23] USEPA. Integrated Risk Information System (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov>.
- [24] John A C, Richard L B, Thomas E M, Annemarie HS. Risk-based corrective action tool kit [M]. Houston, Texas 2007.
- [25] 北京市环境保护局. 场地环境评价导则[S]. 京环发[2007] 8 号, 北京, 2007.
- [26] Environmental Protection Department, the Government of the Hong Kong Special Administrative Region. Guidance manual for use of risk-based remediation goals for contaminated land management [R]. Hong Kong, 2007.